

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Takashi ISHIKAWA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **August 20, 2003**

For. **CARBON NANOFIBER-DISPERSED RESIN FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: August 20, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-295494, filed October 8, 2002**

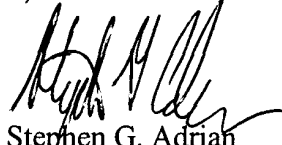
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
Stephen G. Adria  
Reg. No. 32,878

SGA/ll  
Atty. Docket No. 031015  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月    8 日  
Date of Application:

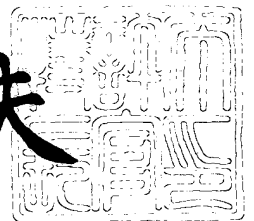
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 9 5 4 9 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 9 5 4 9 4 ]

出      願      人            独立行政法人航空宇宙技術研究所  
Applicant(s):            株式会社 G S I クレオス

2 0 0 3 年    7 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 9 9 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 POS014-975

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B29C 70/10  
C08J 5/00  
C01B 31/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都調布市深大寺東町 7-44-1 独立行政法人  
航空宇宙技術研究所内

【氏名】 石川 隆司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都調布市深大寺東町 7-44-1 独立行政法人  
航空宇宙技術研究所内

【氏名】 岩堀 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段南 2 丁目 3 番 1 号 株式会社ジーエ  
スアイクレオス内

【氏名】 石渡 伸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段南 2 丁目 3 番 1 号 株式会社ジーエ  
スアイクレオス内

【氏名】 桧垣 俊次

【特許出願人】

【持分】 075/100

【識別番号】 501137577

【氏名又は名称】 独立行政法人 航空宇宙技術研究所

## 【特許出願人】

【持分】 025/100

【識別番号】 000105154

【氏名又は名称】 株式会社ジーエスアイクレオス

## 【代理人】

【識別番号】 100092200

【弁理士】

【氏名又は名称】 大城 重信

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108567

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 雅夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110515

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 益男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084607

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 文男

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057255

【納付金額】 5,250円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 0 2 5 / 1 0 0

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 未硬化の樹脂にカーボンナノファイバーを分散混合したマトリックスを、繊維強化基材に含浸させて成るカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料。

【請求項 2】 前記繊維強化基材は単層又は複数層が積層された層状基材であり、前記層状基材に塗布された又は隣接する前記層状基材間に挟まれた前記マトリックスが前記層状基材に含浸されることから成る請求項 1 に記載のカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料。

【請求項 3】 前記繊維強化基材の最終的な体積含有率は、10%～70%の範囲にあることから成る請求項 1 に記載のカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、カーボンナノファイバーが分散した樹脂を 1 層以上積層した繊維強化基材に含浸させたカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、繊維織物等（例えば、炭素繊維織物）を積層した強化基材に樹脂を含浸させ繊維強化複合材料を製作している。炭素繊維やガラス繊維などを積層して成る繊維織物等の積層型の繊維基材に樹脂をマトリックスとして含浸させた繊維強化複合材料は、軽量でありながら、面内、特に繊維織物の引っ張り方向については強度が非常に高く、比強度、比剛性に優れており、航空機、宇宙機器のみならず一般産業においても、構造材料等として広く用いられている。

【0003】

しかしながら、この種の繊維強化複合材料は、強い異方性を有しており、繊維

が概して伸びる方向である積層面内の強度に比べて、積層面に交叉する方向の強度は非常に弱い。積層型の繊維強化複合材料においては、積層面内以外の方向には複合材料強度への繊維強度の寄与は少なく、そのため、この樹脂に依存する強度に関連した破壊がクリティカルとなる。即ち、繊維基材に樹脂を含浸させて構成される複合材料においては、繊維基材を強化し面内に関する強度を向上させることができても、樹脂強度に依存する破壊形態に関する強度は向上し得ず、樹脂依存強度が繊維強化複合材料としての強度を決定することがある。

#### 【0004】

積層型の複合材料に関する層間強度は、樹脂強度に依存する代表的なものである。そのため、樹脂の改良、改質、及び繊維強化基材の各層について貫層方向にケブラー糸など通すなどの技術を用いた層間強化が試みられている。しかしながら、貫層糸を有する複合材料の場合、糸が強化基材を通過する孔近傍に応力集中が発生しやすく積層面に関する強度低下をまねく虞がある。

#### 【0005】

また、カーボンナノチューブをエポキシ樹脂に分散させる方法が開示されている（例えば、非特許文献1参照）。このカーボンナノチューブが分散されたエポキシ樹脂は、フィラメントワインディングに利用されている。

#### 【0006】

##### 【非特許文献1】

シーン・スピンドラー・ランタ (Sean Spindler Ranta)、チャールズ・イー・ベイキス (Charles E. Bakis) , 「フィラメントワインディングレジンのカーボンナノチューブ強化 (CARBON NANOTUBE REINFORCEMENT OF A FILAMENT WINDING RESIN) 」, (米国)、第47回国際エスエーエムピーイー (SAMPE) シンポジウムプロシーディングス, 2002年5月12～16日, P. 1775-1787

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、非常に微細でしかも強度の高い繊維を樹脂に分散させた樹脂を、積層した繊維強化基材に均一に含浸させたマトリックスとして用い、積層面での引っ張り方向以外の方向の強度を機能させることが望ましい。

## 【0008】

この発明の目的は、樹脂材料を強化するために強化基材としての繊維層を用いた繊維強化樹脂材料において、樹脂の強化を図ることにより、層間強度及び圧縮強度等の従来の繊維強化複合材料に関し樹脂に依存する破壊強度を高めた繊維強化複合材料を提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため、この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料は、未硬化の樹脂にカーボンナノファイバーを分散混合したマトリックスを、繊維強化基材に含浸させて成っている。ここで言うカーボンナノファイバーは、公知の底のないカップ形状をなす炭素網層が積層したカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーだけでなく繊維軸に対して一定の角度で傾斜したヘリンボン構造を有するカーボンナノチューブやカーボンナノファイバー、炭素網層が同心円状に成長したカーボンナノチューブやカーボンナノファイバー、或いは炭素網層が軸線に垂直に成長したカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーである。また、サイズについては直径が200nm以下でアスペクト比が0.1以上の気相成長法による公知の炭素繊維である。

## 【0010】

このカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料によれば、マトリックスが硬化したとき、マトリックス内に混在するカーボンナノファイバーによって、マトリックス自体の強度が高められると共に、繊維強化基材とマトリックスとの複合作用に基づいて、繊維強化基材と樹脂とがカーボンナノファイバーを介して強固に結びつくので、樹脂強度のみに依存していた繊維強化複合材料の強度が向上する。

## 【0011】

このカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料において、前記繊維強化基材を単層又は複数層が積層された層状基材とし、前記層状基材に塗布された又は隣接する前記層状基材間に挟まれた前記マトリックスを前記層状基材に含浸させることができる。カーボンナノファイバーが分散混合された未硬化の樹脂は、

塗布したり予め繊維強化材が挿入されている金型に圧入する等によって、繊維強化基材に対して均等にマトリックスとして配置させることができる。未硬化のマトリックスは、繊維強化基材に対して、表面から内部に浸透し、繊維強化基材に均等に含浸させることができる。

#### 【0 0 1 2】

このカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料において、前記繊維強化基材の最終的な体積含有率を、10%～70%の範囲にすることができる。繊維強化基材の最終的な体積含有率をこの範囲内に設定することにより、主として繊維強化基材に基づく面内強度と、主としてマトリックスに基づく面内強度以外の圧縮強度等の強度とのバランスを良好にすることができる。

#### 【0 0 1 3】

##### 【発明の実施の形態】

以下、添付した図面に基づいて、この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料の実施例を説明する。図1はこの発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料の一例を示す図であって、(a)は断面模式図、(b)は(a)の一部を拡大して示す模式図である。

#### 【0 0 1 4】

図1に示す実施例において、カーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料1は、図1(a)に示すように複数層に配置された繊維強化基材2と、隣接する繊維強化基材2間に挟まれたマトリックス3とから成っている。マトリックス3は、当初、カーボンナノファイバー5を分散させた未硬化の樹脂4で構成されている。未硬化状態のマトリックス3は、繊維強化基材2の表面に対して塗布や金型内への圧入等の適宜の手段によって適用され、その後、加熱するなどして硬化される。樹脂4が硬化した状態が図1(b)に拡大して示されている。カーボンナノファイバー5は、繊維強化基材2と比較して非常に細く且つ短い炭素繊維であり、樹脂4の硬化状態では、無数のカーボンナノファイバー5は、個々にはランダムな方向に延びている。

#### 【0 0 1 5】

繊維強化基材1の表面に適用されたマトリックス3は、硬化する前に繊維強化



基材 2 に含浸される。マトリックス 3 を繊維強化基材 2 に含浸し、その後、硬化することによって、繊維強化基材 2 は、カーボンナノファイバー 5 によって強化された樹脂 4 から成るマトリックス 3 と共に、複合材料を形成する。マトリックス 3 が硬化したとき、マトリックス 3 内に混在する無数のカーボンナノファイバー 5 によって、マトリックス 3 自体の強度が高められると共に、繊維強化基材 2 とマトリックス 3 との複合作用に基づいて、繊維強化基材 2 と樹脂 4 とがカーボンナノファイバー 5 を介して強固に結びつく。従って、面内強度以外の例えば、層間強度等について、従来では樹脂 4 の強度のみに依存していた繊維強化複合材料の強度が、著しく向上する。

#### 【0016】

##### 【実施例】

本発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料 1 は、例えば、以下のようにして製作される。

繊維強化基材 2 については、炭素繊維織物材である C06343（東レ株式会社製）をあらかじめ切断し、所定の積層枚数を準備しておく。カーボンナノファイバー 5 としては、例えば、カップスタック型カーボンナノファイバー「カルベール」（登録商標、株式会社ジーエスアイクレオス製）を用い、樹脂 4 としては汎用的な樹脂であるエピコート 827（「エピコート」は登録商標、株式会社ジャパンエポキシレジン製）を用いる。カーボンナノファイバー 5 の量は、樹脂 4 に対する重量比として 35% のものと 20% のものを用いた。カーボンナノファイバー 5 が分散された未硬化の樹脂 4 に硬化剤としてエピキュア W（「エピキュア」は登録商標、株式会社ジャパンエポキシレジン製）を混合し十分に攪拌する。攪拌後、真空槽または真空に保つことのできる容器などを用いて攪拌時に混入した空気を十分脱気することで、カーボンナノファイバー 5 を樹脂 4 に分散混合したマトリックス 3 が得られる。

#### 【0017】

炭素繊維織物材から準備した繊維強化基材 2 にマトリックス 3 を塗布し、そうして得られたマトリックス 3 を塗布した繊維強化基材 2 を互いに積層し、加熱し硬化させた。ここでは、100℃で 2 時間保持した後、175℃で 4 時間硬化し

、成形品を得た。加熱の際に、マトリックス 3 を塗布した繊維強化基材 2 の積層体を挟み付けて加圧して、マトリックス 3 の繊維強化基材 2 への浸入、即ち、繊維強化基材 2 側からすれば、マトリックス 3 の含浸を促進させるのが好ましい。

#### 【0018】

本実施例において成形された、カーボンファイバー分散樹脂炭素繊維強化複合材料について圧縮試験を実施した。比較のため、強化繊維基材量が繊維含有率として同等な炭素繊維織物を含み、カーボンナノファイバーを分散していない樹脂（エピコート 827 / エピキュア W）で強化したものについても同様の試験を実施した。図 2 は、その試験結果を示すグラフである。図 2 において、横軸は試験片に貼った歪ゲージによって取得した歪であり、縦軸は荷重を試験片の断面積で除した応力値である。

#### 【0019】

本実験結果によれば、圧縮強度に関して、分散混合されるカーボンナノファイバー量が最も多い（樹脂に対する重量比として 35%）繊維強化複合材料 a が最も高い応力および歪まで耐えることができ、以下、重量比として 20% の繊維強化複合材料 b、分散していない（重量比が 0%）繊維強化複合材料 c の順になっている。このように、カーボンナノファイバーを樹脂に対する重量比として 20% ～ 35% を樹脂中に分散させたもの（a 又は b）を炭素繊維織物に含浸させて得られたカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料は、分散させていない樹脂によって得られる繊維強化複合材料とくらべて、圧縮強度に優れていることが判明した。従来のカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーは外周面が滑らかで樹脂が滑り易い構造となっているのに対して、特に、カップスタック型のカーボンナノチューブやカーボンナノファイバーの場合は、カップ形状を有する炭素網層が積層した構造を有しているので、そのカップ形状の外周縁が並ぶ外周部において、樹脂との親和性が良好であり樹脂との機械的な摩擦を増加させる構造となっていることが、上記の強度向上に寄与していると推察される。

#### 【0020】

図 3 は、この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料について、比強度、即ち、各複合材料の強度を比重で除した値を、従来から航空機

等に利用されている材料と比較して示すグラフである。図3から判るように、この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂複合材料（I及びII）は、従来の金属材料（IV及びV）と比較して44%～77%程度向上しており、重量的に効率の良い材料であると言える。

#### 【0021】

この本発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料は、例えば、航空機や空中を飛翔あるいは飛行する物体、宇宙空間にて使用される機器の構造材料として、また、X線等の放射線を透過させたい医療用機器の部材や、軽量化を図りたいパソコン等の家電機器の筐体、釣り竿、ゴルフクラブのシャフトやテニスラケットのフレーム等のスポーツ用品の強度部材、計測機器の部材、自動車、オートバイ等の移動体の外装、構造体や住宅、ビル等の建築物の構造体のうち、特に軽量高強度であることが望まれる製品の部材として適用できるものとする。また、軽量高強度だけでなく、導電性や熱伝導特性についても補強されるのは勿論のことである。

#### 【0022】

##### 【発明の効果】

この発明は、上記のように、カーボンナノファイバーを分散させた樹脂を、繊維強化基材に含浸させてマトリクスとして用いているので、繊維強化複合材料としての強度が高められ、従来の繊維強化複合材料よりも重量的及び強度的に有利な繊維強化複合材料を提供することができる。本発明で得られたカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料は、特に圧縮強度に対する強度に優れているため、従来の圧縮強度によって制限を受けていた部材の軽量化に役立ち、航空機・宇宙機器等の航空宇宙産業、風力発電等のエネルギー産業、自動車産業、スポーツ産業等のあらゆる産業への利用ができ、産業上の効果は非常に大きい。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料の一例を示す図であって、（a）は断面模式図、（b）は（a）の一部を拡大して示す模式図である。

**【図 2】**

この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料の圧縮強度試験の結果を示すグラフである。

**【図 3】**

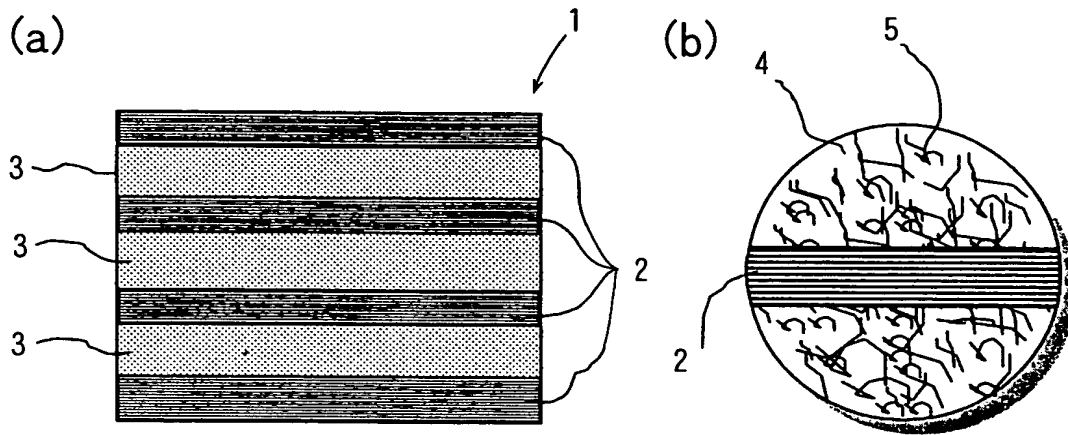
この発明によるカーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料の圧縮比強度を示したグラフである。

**【符号の説明】**

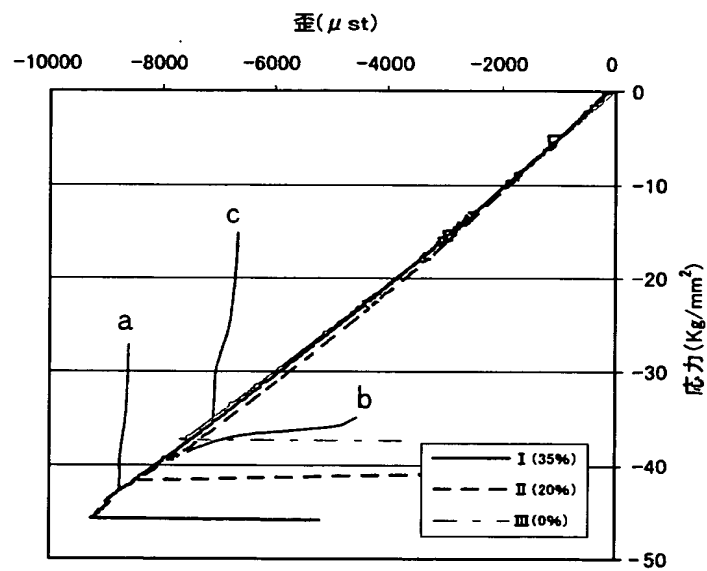
- 1 カーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料
- 2 繊維強化基材
- 3 マトリックス
- 4 樹脂
- 5 カーボンナノファイバー

【書類名】 図面

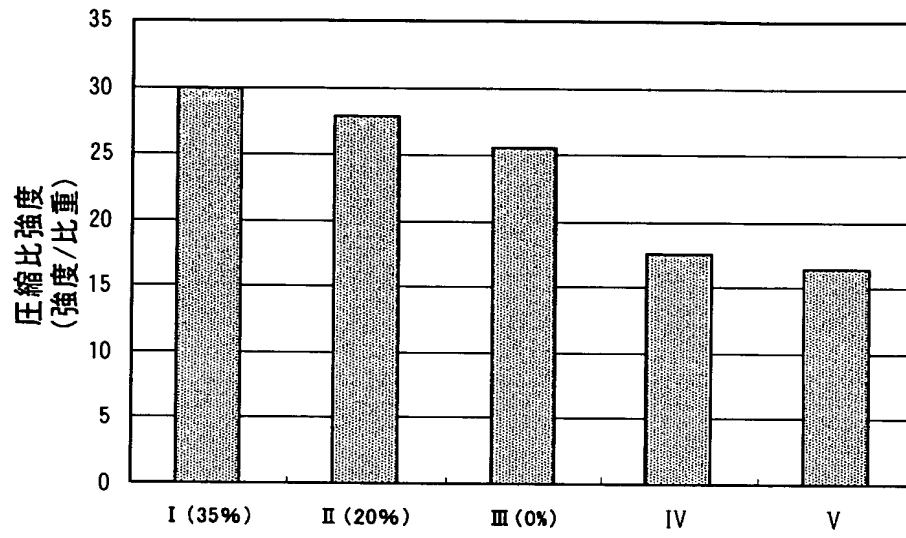
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂材料を強化するために強化基材としての繊維層を用いた繊維強化樹脂材料において、カーボンナノファイバーを分散混合して樹脂の強化を図ることにより、圧縮強度等の強度を高めた繊維強化複合樹脂材料を提供する。

【解決手段】 カーボンナノファイバー分散樹脂繊維強化複合材料 1 は、未硬化の樹脂 4 に、カーボンナノファイバー 5 を分散混合したマトリックス 3 を、多層に積層された繊維強化基材 2 に含浸させる。マトリックス 3 が硬化すると、マトリックス 3 内に混在するカーボンナノファイバー 5 によって、マトリックス 3 自体の強度が高められる。また、繊維強化基材 2 と樹脂 4 とがカーボンナノファイバー 5 を介して強固に結びつくので、樹脂 4 の強度のみに依存していた圧縮強度等の複合材料の強度が向上する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 5 4 9 4
受付番号	5 0 2 0 1 5 1 7 4 8 2
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6 9 9 6
作成日	平成 1 5 年 2 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月 8日
-------	-------------

次頁無



特願 2002-295494

出願人履歴情報

・ 識別番号

[501137577]

1. 変更年月日

2001年 4月 4日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1

氏 名

独立行政法人 航空宇宙技術研究所

特願 2002-295494

出 願 人 履 歴 情 報

・ 識別番号 [000105154]

1. 変更年月日 2001年11月15日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区九段南2丁目3番1号  
氏 名 株式会社ジーエスアイクレオス

2. 変更年月日 2003年 4月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区九段南2丁目3番1号  
氏 名 株式会社G S Iクレオス